

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-086933

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

C01G 45/00

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 08-030413

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 19.02.1996

(72)Inventor : IWATA HIDEKAZU
TAKAHASHI KENICHI
YOSHIDA SETSUO
OKADA MASAKI
SAWANO MASANORI

(30)Priority

Priority number : 07 35345

Priority date : 23.02.1995

Priority country : JP

07 35346

23.02.1995

07202705

18.07.1995

JP

JP

(54) SPINEL TYPE LITHIUM MANGANESE OXIDE, ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain lithium manganese oxide having high performance as a positive electrode material of a lithium secondary cell by bringing a crystal structure to the spinel structure and specifying a molar ratio of lithium and manganese and average degree of oxidation of manganese.

SOLUTION: This spinel type lithium manganese oxide is particles which have chemical composition and crystal structure containing lithium manganese spinel, LiMn_2O_4 and/or an intermediate material, etc., between LiMn_2O_4 and $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ and having a molar ratio of lithium and manganese as $\text{Li:Mn}=(0.9-1.10):2.00$ and 3.40-3.60 average degree of oxidation of manganese and physical properties of the particles being 1-10m²/g BET specific surface area, 0.01-1 μm particle size of all primary particles and 1-30 μm average particle size of coagulated particles made of the coagulated primary particles. The production process of the particles comprises mixing one or more manganese compounds selected from manganese oxide, hydrated manganese oxide, etc., with one or more lithium salts selected from lithium hydroxide, lithium nitrate, etc., and heat treating the resultant mixture at 500-850°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3030764

[Date of registration] 10.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-86933

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 1 G 45/00			C 0 1 G 45/00	
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	C
4/58			4/58	

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-30413	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成8年(1996)2月19日	(72) 発明者	岩田 英一 山口県新南陽市政所4丁目6番2-212号
(31) 優先権主張番号	特願平7-35345	(72) 発明者	高橋 健一 山口県新南陽市土井2丁目15番4号
(32) 優先日	平7(1995)2月23日	(72) 発明者	吉田 簡夫 山口県新南陽市長田町23番3号
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	岡田 昌樹 山口県徳山市城ヶ丘5丁目10-2-102
(31) 優先権主張番号	特願平7-35346	(72) 発明者	沢野 雅典 山口県徳山市大字下上1625-1
(32) 優先日	平7(1995)2月23日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-202705		
(32) 優先日	平7(1995)7月18日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 スピネル型リチウムマンガン酸化物およびその製造方法並びにその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 リチウム二次電池用の正極材料として、高性能な新規なリチウムマンガン酸化物およびその製造方法並びにそのリチウムマンガン酸化物を正極として使用するリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 Li, MnおよびOからなるリチウムマンガン酸化物において、結晶構造がスピネル構造、LiとMnのモル比がLi:Mn=0.90~1.10:2.00、Mnの平均酸化度が3.40~3.60個、BET比表面積が1m²/g以上であり、実質的に全ての一次粒子が1μm未満であるリチウムマンガン酸化物。また、その一次粒子が凝集し、その凝集粒子の平均粒子径が1~30μmであり、結晶構造が立方晶のスピネル構造であり、格子定数a軸長が8.235~8.245オングストロムであり、六面体のスピネル構造の単位エ

(2)

特開平9-86933

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】Li, MnおよびOからなるリチウムマンガン酸化物において、結晶構造がスピネル構造、LiとMnのモル比が $Li:Mn=0.90\sim1.10:2.00$ 、Mnの平均酸化度が $3.40\sim3.60$ 個、BE T比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、実質的に全ての一次粒子が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とするリチウムマンガン酸化物。

【請求項2】請求項1に記載の一次粒子が凝集し、その凝集粒子の平均粒子径が $1\sim30\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムマンガン酸化物。

【請求項3】請求項1に記載の結晶構造が立方晶のスピネル構造であり、格子定数a軸長が $8.235\sim8.245$ オングストロームであることを特徴とする請求項1及び請求項2に記載のリチウムマンガン酸化物。

【請求項4】請求項1に記載の立方晶のスピネル構造の結晶粒子径が $400\sim700$ オングストロームであることを特徴とする請求項1～3に記載のリチウムマンガン酸化物。

【請求項5】タップ密度が 1.7 g/cm^3 以上であることを特徴とする請求項1～4に記載のリチウムマンガン酸化物。

【請求項6】マンガン化合物とリチウム化合物とを混合した後、加熱処理することによりリチウムマンガン酸化物を製造する方法において、マンガン化合物がマンガン酸化物、水和マンガン酸化物、マンガン水酸化物およびマンガン酸水酸化物の群から選ばれる少なくとも一つのマンガン化合物であり、 $Mn-O$ 系又は $Mn-O-H$ 系からなる化合物である請求項1～5に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【請求項7】マンガン化合物にスピネル型構造であるマンガン化合物を使用することを特徴とする請求項6記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【請求項8】請求項6に記載のマンガン化合物として、水酸化マンガンを酸化することにより製造したスピネル型構造であるマンガン化合物を使用することを特徴とする請求項5及び請求項6に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【請求項9】請求項6に記載のマンガン化合物として、マンガン元素の酸化度を MnO_x と表した場合のxの値が 1.5 以下であるスピネル構造のマンガン化合物を使用することを特徴とする請求項5～7に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【請求項10】請求項6に記載のマンガン化合物として、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、実質的に全ての一次粒子が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする請求項6～9に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法。

2

つのリチウム塩であることを特徴とする請求項6～10に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【請求項12】請求項6に記載の加熱処理の温度が、 500°C 以上 850°C 以下である請求項6～11に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【請求項13】請求項6に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法において、加熱処理を 200°C 以上 500°C 未満で、少なくとも1度熱処理した後、 500 以上 850°C 以下で再度熱処理を行うことを特徴とする請求項6～12に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【請求項14】請求項6に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法において、加熱処理を 200°C 以上 500°C 未満で、少なくとも1度熱処理し、再度混合を行った後、 500°C 以上 850°C 以下で熱処理を行うことを特徴とする請求項6～13に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【請求項15】請求項6に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法において、マンガン化合物とリチウム化合物との混合後、得られる混合物を加圧成形した後、加熱処理を行うことを特徴とする請求項6～14に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【請求項16】請求項1～5に記載のリチウムマンガン酸化物を正極活物質として使用することを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なリチウムマンガン酸化物およびその製造方法並びにその用途に関するものである。

【0002】マンガン酸化物は、電池活物質として、古くから使用されている材料であり、マンガンとリチウムの複合物質であるリチウムマンガン複合酸化物は、近年、リチウム二次電池用活物質として注目されている材料である。

【0003】また、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度な電池として、その実用化が期待されている新型二次電池である。

【0004】

【従来の技術】リチウム二次電池用の正極材料は、電圧作動領域が高いこと、高放電容量であることおよびサイクル安定性が高いことが求められ、Liと各種金属、例えば、Co、Ni、Mn等のリチウムマンガン複合酸化物が検討されている。

【0005】リチウムとマンガンの複合酸化物の一種であるスピネル型構造の $Li_{1-x}Mn_xO_2$ （ $x=0.9\sim1.1$ ）は、電圧作動領域が高いこと、高放電容量であることおよびサイクル安定性が高いことが求められ、Liと各種金属、例えば、Co、Ni、Mn等のリチウムマンガン複合酸化物が検討されている。

(3)

特開平9-86933

3

【0006】スピネル型リチウムマンガン酸化物 ($\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 等) は磁気特性の面から研究され、物質としては古くから知られている。例えば、J. Phys. Chem. Solids, 7, 351 (1958) で D. G. Wickham と W. J. Croft が、Mn 系スピネル型構造の磁気特性の研究の一環として報告しており、その製造方法として、炭酸リチウムとマンガン酸化物の Li/Mn モル比を正確に 0.5 にした混合物を 800~900°C 熱処理する方法が報告されている。さらに、別の文献 (Blasse, G. (1958) Philips Res. Rpts. Suppl. 3, 1-139) では、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ だけでなく、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 等のスピネル型構造の物質の磁気特性の報告もされ、その存在が確認されている。

【0007】このように LiMn_2O_4 等は、物質としては古くから知られていたが、リチウム二次電池用正極材料への適用は、近年であり、例えば、

・特開昭63-114065号公報

リチウムを含む陰極と、 LiMn_2O_4 を主体とする陽極と、有機電解液からなる有機電解液二次電池

・特開昭63-187569号公報

リチウム、或いはリチウム合金を活性物質とする負極と、スピネル型 LiMn_2O_4 、 λ 型二酸化マンガン、或いはこれらの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を活性物質とする正極と、を備えた非水系二次電池などが提案されている。また、リチウムとマンガンの複合酸化物の製造方法、特に LiMn_2O_4 系の製造方法に関しては、前述の D. G. Wickham 等の文献でも報告されている製造方法である炭酸リチウムとマンガン酸化物の Li/Mn モル比を正確に 0.5 にした混合物を $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 熱処理する方法以外に例えば

·特開昭63-187569号公報

Mn₂O₃またはMnO₂と炭酸リチウムをMn:Li=2:1(モル比)で混合し、650℃で6時間、850℃で14時間空气中で焼成する方法

・特開平3-4445号公報

γ-MnOOHにリチウム塩加え、加熱処理する方法

·特開平3-67464号公報

マンガン酸化物 (MnO_2 , Mn_2O_3 又は Mn_3O_4) と硝酸リチウム (LiNO_3) との混合物を空气中で焼成する方法

·特開平3-127453号公報

二酸化マンガン (MnO_2) と硝酸リチウム (LiNO_3) を $\text{Mn}:\text{Li}$ が 2.2:1.0~1.8:1.0 のモル比で混合し、窒素中において 880℃ 以上、1.0

4

、 O_2 が本来もっている正価活物質としての性能を引き出す最適な物性が明らかにされていないためだと考えた。

【0010】さらに、前記製造方法の改良とともに、 Mn_2O_3 が正極活物質として、性能を飛躍するための物性等の提案も多くなされている。例えば、

·特開昭63-274059号公報

Li を主体とする負極活性物質と、 LiMn_2O_4 を主体とする陽極活性物質と、非水電解液とから成り、上記し、 Mn_2O_4 は、 $\text{FeK}\alpha$ 線を使用した X 線回折において、回折角 46.1° における回折ピークの半価幅が $1.1 \sim 2.1^\circ$ であることを特徴とする非水電解液電池

·特開平2-139860号公報

正極と、リチウムイオン導電性の非水電解質と、リチウムまたはリチウム合金からなる負極を構成要素とする電池であって、前記正極は、結晶の格子定数 a が 8.22 Å 以下の LiMn_2O_4 であることを特徴とする非水電解液二次電池

·特開平2-270268号公報

Li_xMn₂O₄で1.025 ≤ x ≤ 1.185であるもの

·特開平2-270269号公報

$$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_6 \text{で } 0.76 \leq x \leq 0.98 \text{ であるもの}$$

·特開平3-219556号公報

リチウムまたはリチウム合金を負極に用いるリチウム二次電池において、正極活物質として一次粒子の平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の $\text{Li}+\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いたことを特徴とするリチウム二次電池などである。

【００１１】しかしながら、前記のリチウムマンガ酸化物を３．５Ｖ～４．５Ｖのいわゆる４Ｖ級正極活物質としての使用を試みた場合、本発明者らの検討によれば、現在のところ、充放電容量を多いが充放電サイクルの進行にともなって著しく劣化するが、または、サイクル安定性があるが充放電容量は少ないなど、リチウム二次電池用の正極材料として、充放電容量を犠牲にすることなく、サイクル安定性のあるリチウムマンガ酸化物は得られていない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リチウム二次電池用の正極材料として、高性能な新規なリチウムマンガネ酸化物およびその製造方法並びにそのリチウムマンガネ酸化物を正極として使用するリチウム二次電池を提供するものである。

[0013]

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、リチウムイオンが、酸化銅が本来持つ触媒活性を

(4)

特開平9-86933

5

料等の導電剤やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の結着剤と混合して使用するため、粉末の粉体物性が特性に大きく影響していることを見出した。

【0014】すなわち、本発明は、Li、MnおよびOからなるリチウムマンガン酸化物において、結晶構造がスピネル構造、LiとMnのモル比がLi:Mn=0.90~1.10:2.00、Mnの平均酸化度が3.40~3.60価、BET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、実質的に全ての一次粒子が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とするリチウムマンガン酸化物が前記課題を解決するものであり、また、その製造方法がマンガン化合物とリチウム化合物とを混合した後、加熱処理することによりリチウムマンガン酸化物を製造する方法において、マンガン化合物がマンガン酸化物、水和マンガン酸化物、マンガン水酸化物およびマンガン酸水酸化物の群から選ばれた少なくとも一つのマンガン化合物であり、Mn-O系又はMn-O-H系からなる化合物であり、その結晶構造がスピネル型構造であるものを使用するリチウムマンガン酸化物の製造方法により、前記物質が製造でき、さらに、このようにして製造したリチウムマンガン酸化物を正極活物質として用いた高性能なリチウム二次電池を見出し、本発明を完成した。

【0015】以下、本発明を具体的に説明をする。

【0016】本発明のリチウムマンガン酸化物は、化学組成および結晶構造は実質的には、古くからよく知られているリチウムマンガンスピネル、 LiMn_2O_4 および/または $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ から $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の中間的な物質、さらには、前記物質にX線回折で観測されない程度の Mn_2O_3 を含むものであり、すなわち、Li、MnおよびOからなるリチウムマンガン酸化物において、結晶構造がスピネル構造、LiとMnのモル比がLi:Mn=0.90~1.10:2.00、Mnの平均酸化度が3.40~3.60価である。

【0017】さらに、その粉末の物性がBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、実質的に全ての一次粒子が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが特徴である。

【0018】前記BET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、正極として使用した場合に利用率が低くなり、充放電容量が少なくなりやすい。

【0019】該BET比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ましい。

【0020】さらに、前記一次粒子が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると充放電サイクルにともなって充放電容量が低下しやすく好ましくない。

【0021】前記一次粒子の平均径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましい。

5

容量が低い。または、充放電サイクルにともなって充放電容量が低下しやすく好ましくない。

【0024】さらに、本発明のリチウムマンガン酸化物を結晶の面からの物性は、結晶構造が立方晶のスピネル構造であり、格子定数のa軸長が8.235オングストローム~8.245オングストロームであるのが好ましい。

【0025】格子定数のa軸長が、上記範囲外であると、結晶構造中に存在する Mn^{4+} および Mn^{3+} の比率が1:1から大きくはずれている場合、または、Li、MnおよびOが所定のサイトにない場合であり、いずれも正極活物質として使用する場合に性能を発揮できない。

【0026】また、立方晶の結晶子径が400オングストローム~700オングストロームであるのが好ましく、特に500オングストローム~650オングストロームが好ましい。

【0027】この結晶子径は、(111)面のX線回折ピークからScherrerの式を使用して算出した。

【0028】結晶子径が上記範囲より小さい場合は、結晶が未発達で性能がでにくい。また、上記範囲より大きい場合は、前述のBET、一次粒子径および平均粒子径などの粉体物性を達成しにくい。

【0029】以上のような物性をもつリチウムマンガン酸化物は従来の製造方法では得ることが難しかった。

【0030】さらに、本発明者は、粉体の充填性の指標として、粉体のタップ密度から検討を加えた。

【0031】本発明のリチウムマンガン酸化物は、そのタップ密度が 1.7 g/cm^3 以上であることが好ましい。該タップ密度は 1.8 g/cm^3 以上がさらに好ましく、 1.9 g/cm^3 であるのが一層好ましい。

【0032】タップ密度が上記範囲より小さい場合には、正極として、カーボン材料等の導電剤やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の結着剤と混合して使用する場合に混合が難しく、さらには、嵩高いため、一定体積中への充填量も少なくなりやすい。

【0033】前述のように本発明のリチウムマンガン酸化物は従来の製造方法では得ることが難しかったが、さらに、本発明のリチウムマンガン酸化物のような微細な粉体物性のもの、かつ、本発明のような高タップ密度のものは従来の製造方法では、さらに得ることが難しく、本発明の方法によらなければ製造するのが難しい。

【0034】本発明のリチウムマンガン酸化物の製造方法は、まず、マンガン化合物とリチウム化合物とを混合した後、加熱処理することによりリチウムマンガン酸化物を製造する方法において、マンガン化合物が、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 52\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 52\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 58\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 58\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 62\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 62\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 64\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 64\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 66\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 66\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 68\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 68\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 70\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 72\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 72\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 74\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 74\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 76\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 76\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 78\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 78\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 80\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 82\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 82\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 84\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 84\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 86\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 86\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 88\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 88\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 90\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 92\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 92\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 96\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 96\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 98\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 98\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 102\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 102\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 104\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 104\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 106\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 106\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 108\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 108\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 110\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 110\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 112\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 112\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 114\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 114\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 116\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 116\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 118\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 118\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 120\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 120\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 122\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 122\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 124\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 124\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 126\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 126\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 128\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 128\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 130\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 130\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 132\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 132\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 134\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 134\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 138\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 138\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 140\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 140\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 142\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 142\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 144\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 144\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 146\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 146\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 148\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 148\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 150\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 150\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 152\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 152\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 154\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 154\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 156\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 156\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 158\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 158\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 160\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 160\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 162\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 162\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 164\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 164\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 166\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 166\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 168\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 168\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 170\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 170\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 172\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 172\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 174\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 174\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 176\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 176\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 178\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 178\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 180\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 180\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 182\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 182\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 184\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 184\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 186\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 186\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 188\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 188\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 190\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 190\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 192\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 192\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 194\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 194\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 196\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 196\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 198\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 198\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 200\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 200\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 202\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 202\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 204\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 204\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 206\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 206\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 208\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 208\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 210\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 210\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 212\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 212\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 214\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 214\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 218\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 218\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 222\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 222\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 224\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 224\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 226\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 226\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 228\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 228\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 230\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 230\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 232\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 232\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 234\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 234\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 236\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 236\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 238\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 238\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 242\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 242\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 244\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 244\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 246\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 246\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 248\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 248\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 252\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 252\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 254\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 254\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 256\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 256\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 258\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 258\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 260\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 260\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 262\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 262\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 266\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 266\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 268\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 268\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 270\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 270\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 272\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 272\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 274\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 274\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 276\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 276\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 278\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 278\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 280\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 280\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 282\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 282\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot$

特開平9-86933

(5)

7

【0035】前記マンガン化合物が目的とするリチウムマンガン酸化物と、結晶構造的に酸素の配置の同一なスピネル構造のマンガン酸化物を使用することにより、本発明では高性能のリチウムマンガン酸化物を得ることができるものと断定している。該スピネル構造であるマンガン酸化物としては、 Mn_2O_4 （鉱物名：ハウスマナイト）、構造中に水素原子を含むもの。例えば、 $Mn_2O_{4-x}(OH)_x$ （式中 $0 < x \leq 4$ ）の式で表されるものおよび含水結晶。すなわち、 $Mn_2O_4 \cdot nH_2O$ 等が好適である。

【0036】前記マンガン酸化物の Mn_2O_4 は、通常、Mn化合物を酸素存在下で 900°C 以上に加熱することにより製造できるが、高温で焼成で比表面積が小さくなるため、粉碎等が必要となり、好ましくない。

【0037】本発明では、前記 Mn_2O_4 の製造方法として、水酸化マンガンを経化することにより製造する方法がある。この製造方法で得られた Mn_2O_4 は微粒子であり、本発明のリチウムマンガン酸化物を得るのに好ましいため、本発明のスピネル型構造であるマンガン化合物として、水酸化マンガンを経化することにより製造した

スピネル型構造であるマンガン化合物を使用する。

【0038】該製造方法としては、例えば、特開平2-296732号公報で開示されている方法、水溶性アミノ酸およびアンモニウム塩からなる群から選択された少なくとも1種の化合物を含む水中に金属マンガン粉末を分散させ、分散液中に形成された水酸化マンガンを経化して四三酸化マンガンを得ることを特徴とする微粒子酸化マンガン粉末の製造方法、が挙げられるが、水溶液中で水酸化マンガンを経化剤等で酸化して、 Mn_2O_4 を得る方法であればよい。

【0039】さらに、本発明のスピネル型構造であるマンガン化合物として、マンガン元素の酸化度を MnO_x と表した場合のxの値が1.5以下であるマンガン化合物を使用する。

【0040】これは、必ずしも明かではないが、該酸化度が1.5より高いとスピネル構造マンガン酸化物中に Mn_2O_4 が混在しやすく、さらにリチウム塩と反応させた場合に均一なリチウムマンガン酸化物を得ることが難しいからである。

【0041】本発明のスピネル型構造であるマンガン化合物として、比表面積 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるマンガン化合物を使用する。

【0042】前記マンガン化合物としては、比表面積 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のスピネル型構造であるマンガン化合物を使用する。該比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるものは、

8

のリチウム塩が好適にしようできる。

【0044】本発明で使用するリチウム化合物としては、焼成温度以下で分解するものであれば、いかなるものでも使用できるが、特に低温でリチウムマンガン酸化物を得るためには、該リチウム化合物として硝酸リチウムを使用することが好ましい。また、焼成時に環境に NO_x および SO_x 等の有毒ガスが放出されないという観点から前記リチウム化合物は炭酸リチウム、水酸化リチウムおよび水酸化リチウム水和物を使用するのも好まし

10

い。

【0045】本発明では前述の該マンガン化合物および該リチウム化合物を混合する。

【0046】本発明において、マンガン化合物およびリチウム化合物の混合はLiとMnがモル比で $Li:Mn=1.0:2.0 \sim 1.2:2.0$ 程度とするのが好ましい。

【0047】該混合は、ボールミル等による湿式混合および乾式混合等、該マンガン化合物および該リチウム化合物を、均一な混合物にできる方法であればいかなる方法でもよく、該マンガン化合物および該リチウム化合物をスラリーとしたものを噴霧乾燥し、均一混合物を得る方法でもよい。

【0048】続いて、本発明では、前記混合物を熱処理する。該熱処理により、該混合物を目的とするリチウムマンガン酸化物とするのであるが、本発明の方法によれば、例えば、硝酸リチウムを使用した場合には、大気雰囲気では、硝酸リチウムの溶融温度付近の 260°C から、リチウムマンガン酸化物の生成がX線的に確認され、他のマンガン酸化物を使用した場合よりも低温でリチウムマンガン酸化物を製造できる。このことから、本発明のリチウムマンガン酸化物の製造方法はエネルギー的に非常に有利な製造方法であるといえる。

【0049】前述のように本発明の製造方法によれば、低温からリチウムマンガン酸化物を製造できるが、大気雰囲気中熱処理を行う場合には、Mn元素の酸化度が高いために、該熱処理温度は、 500°C 以上 850°C 以下であることが好ましい。

【0050】前記熱処理は、 200°C 以上 500°C 未満で、少なくとも1度熱処理した後、 500°C 以上 850°C 以下で再度熱処理を行うことがさらに好ましく、 200°C 以上 500°C 未満で熱処理し、再度混合を行った後、 500°C 以上 850°C 以下で熱処理を行うことが特に好ましい。

【0051】また、前記再度混合を行う焼成方法を行わ

(6)

特開平9-86933

9

【0053】さらに、本発明では、前述のリチウムマンガニ酸化物の製造方法において、マンガニ化合物とリチウム化合物との混合後、得られる混合物を加圧成形した後、加熱処理を行うことにより、タップ密度が 1.7 g/cm^3 以上であるリチウムマンガニ酸化物を得ることができる。

【0054】該加圧成形は、マンガニ化合物とリチウム化合物との混合後、得られる混合物を加圧成形する。成型圧力は成形体が得られる圧力であればよいが、 500 kg/cm^2 以上の圧力で加圧成形するのが成形体が安定して形状を保持するため、加熱処理を行う場合に取扱いが容易で、かつ、タップ密度 1.7 g/cm^3 以上の粉体を得るために好ましい。特に、 1 トン/cm^2 以上の圧力で加圧成形するのが好ましい。

【0055】該成形体の加熱処理は前述の製造方法と同様である。この場合も加熱処理があまり高いと、タップ密度は高くなるが、 Li の飛散などにより組成づれを起こしやすく、一次粒子径が大きくなりやすいため、 $500\sim 850^\circ\text{C}$ が好ましく、 $650\sim 800^\circ\text{C}$ が特に好ましい。

【0056】さらに、前述のように該熱処理を、 200°C 以上 500°C 未満で、少なくとも1度熱処理した後、再度混合を行い、さらに、 500°C 以上 850°C 以下で熱処理を行う場合には、 200°C 以上 500°C 未満での熱処理後の再混合終了後、再度成形することが特に好ましい。

【0057】以上のように製造したスピネル構造のリチウムマンガニ酸化物は、粉末で熱処理を行った場合よりは、凝集しているものの、簡単な解砕で凝集がほぐれて、微粉末で充填性のよいスピネル構造のリチウムマンガニ酸化物となる。

【0058】本発明では、前述のようにして製造したスピネル構造リチウムマンガニ酸化物を正極活物質として用いる。

【0059】本発明のリチウム二次電池で用いる負極活物質には、金属リチウム並びにリチウムまたはリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を用いることができる。例えば、金属リチウム、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合金、リチウム/鉛合金および電気化学的にリチウムイオンをドーブ脱ドーブする炭素系材料が例示される。

【0060】また、本発明のリチウム二次電池で用いる電解質としては、特に制限はないが、例えば、カーボネート類、スルホラン類、ラクトン類、エーテル類等の有機溶媒中にリチウム塩を溶解したものが、リチウムイオン

10

* 導電性の固体電解質を用いることができる。

【0061】本発明のリチウムマンガニ酸化物を正極活物質に用いて、図1に示す電池を構成した。

【0062】図中において、1：正極用リード線、2：正極集電用メッシュ、3：正極、4：セパレータ、5：負極、6：負極集電用メッシュ、7：負極用リード線、8：容器、を示す。

【0063】本発明では、以上述べてきた正極活物質、負極活物質およびリチウム塩含有非水電解質を用いて、従来のスピネル構造リチウムマンガニ複合酸化物使用のリチウム二次電池では達成できなかった、 $3.5\sim 4.5\text{ V}$ 程度の作動電位で高放電容量で安定した充放電サイクル性を発現する高性能なリチウム二次電池を得ることができる。

【0064】以下実施例を述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0065】

【実施例】本発明の実施例および比較例における各測定は、以下の条件で測定した。

【0066】・XRDパターンは以下の条件で測定した。

【0067】

測定機種：マックサイエンス社 MXP-3

照射X線：Cu K α 線

測定モード：ステップスキャン

スキャン条件：毎秒0.04度

計測時間：3秒

測定範囲： 2θ として5度から80度

・格子定数の測定はWPPF (Whole Powder Pattern Fitting) 法により、 $2\theta = 15\sim 80^\circ$ で解析して算出した。

【0068】・結晶子径は、Scherrerの式から算出した。

【0069】・組成分析はICP分光法で行った。

【0070】・Mn元素の酸化度はしゅう酸法で行った。

【0071】・一次粒子径はSEM観察像から求めた。

【0072】・二次粒子径はマイクロトラック粒度分布計(日機装社製)で測定した。

【0073】・平均径は平均体積径を用いた。

【0074】・BET比表面積は窒素ガスを用いて、測定した。

【0075】・タップ密度は以下の条件で測定した。

【0076】

(7)

特開平9-86933

11

BET比表面積 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、 MnO_x と表したときの酸化度が $\text{MnO}_{1.75}$ の Mn_2O_3 （京ソー株式会社製、商品名：ブラウノックス）と硝酸リチウムを Li および Mn のモル比が $\text{Li}:\text{Mn}=1.025:2.0$ の割合で乳鉢でよく混合した後、大気中で室温から 264°C まで2.5時間で昇温し、 264°C で24時間保持した後取り出して放冷し、乳鉢でよく混合し、さらに、 450°C まで4.5時間で昇温し、 450°C で24時間保持した後取り出して放冷し、乳鉢でよく混合した。さらに、混合物を室温から 650°C まで6.5時間で昇温し、 650°C で24時間保持した。

【0078】得られた化合物のX線回折パターンから、 264°C からすでにJCPDSカード35-782の LiMn_2O_4 と同様のパターンを示していた。また、分析値から Li と Mn はモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=1.01:2.0$ であり、 Mn の酸化度は MnO_x と表した場合に1.75であった。

【0079】一次粒子径は、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ であり、二次粒子径は $16\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0080】格子定数の a 軸長= 8.242 オングストロームであり、結晶子径は 580 オングストロームであった。

【0081】実施例2

窒素雰囲気中で2モル/ dm^3 の硝酸マンガン水溶液60ミリリットルを2モル/ dm^3 の水酸化リチウム500ミリリットルに添加し、生成した水酸化マンガンの沈澱物を含む溶液に過酸化水素水を添加した後、濾過・洗浄し、 110°C で乾燥して、比表面積 $30\text{ m}^2/\text{g}$ の Mn_2O_3 を得た。

【0082】この Mn_2O_3 を使用し、実施例1と同一の熱処理条件で熱処理を行った。

【0083】得られた化合物はJCPDSカード35-782の LiMn_2O_4 と同様のパターンを示し、分析値から Li と Mn はモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=1.02:2.0$ であり、 Mn の酸化度は MnO_x と表した場合に $x=1.76$ であった。

【0084】実施例3

特開平2-296732号公報で開示されている方法を参考にして、 0.25 モル/ dm^3 のグリシン水溶液2 dm^3 を 50°C に保ちながら、 100 メッシュのふるいを通過させた Mn 粉末 100 g を添加し、攪拌しながら、空気を2リットル/ min で吹き込みながら、6時間攪拌した。生成物を 200 メッシュのふるいを通過させた後、濾過・水洗・乾燥して、比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ の Mn_2O_3 粉末を得た。

12

り、 Mn の酸化度は MnO_x と表した場合に $x=1.74$ であった。

【0087】実施例4

リチウム原料に水酸化リチウムを使用した以外は実施例1と同一の条件とした。

【0088】生成物は、実施例1と同様のものであった。

【0089】格子定数の a 軸長= 8.239 オングストロームであり、結晶子径は 570 オングストロームであった。

【0090】実施例5

リチウム原料に炭酸リチウムを使用した以外は実施例1と同一の条件とした。生成物は、実施例1と同様のものであった。

【0091】格子定数の a 軸長= 8.240 オングストロームであり、結晶子径は 580 オングストロームであった。

【0092】実施例6

実施例1において、 Li 原料と Mn 原料を混合した後、 $1\text{ t}/\text{cm}^2$ の圧力で $20\text{ mm}\phi$ のペレットとした後、大気中で室温から 750°C まで7時間で昇温し、 750°C で24時間保持した後、室温まで7時間で降温し、得られた加熱処理品を乳鉢で解砕し、目的とするリチウムマンガン酸化物を得た。

【0093】生成物はJCPDSカード35-782の LiMn_2O_4 と同様のX線回折パターンを示し、分析値から Li と Mn はモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=1.01:2.00$ であり、 Mn の酸化度は、 MnO_x と表した場合に $x=1.76$ であり、またタップ密度は、 $1.9\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

【0094】格子定数の a 軸長= 8.243 オングストロームであり、結晶子径は 580 オングストロームであった。

【0095】実施例7

リチウム原料に水酸化リチウムを使用した以外は実施例6と同一の条件とした。

【0096】生成物は、 LiMn_2O_4 と同様のX線回折パターンを示し、分析値から Li と Mn はモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=1.02:2.00$ であり、 Mn の酸化度は、 MnO_x と表した場合に $x=1.77$ であり、タップ密度は $1.8\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

【0097】格子定数の a 軸長= 8.240 オングストロームであり、結晶子径は 590 オングストロームであった。

【0098】実施例8

(8)

特開平9-86933

13

は、 MnO_x と表した場合に $x=1.77$ であり、タップ密度は 1.9 g/cm^3 であった。

【0100】格子定数の a 軸長=8.242オングストロームであり、結晶子径は600オングストロームであった。

【0101】比較例1

マンガン化合物として、BET比表面積 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{MnO}1.51$ の $\gamma\text{-MnOOH}$ （東ソー株式会社製、商品名：マンガナイト）を使用し、硝酸リチウムを Li および Mn のモル比が $\text{Li}:\text{Mn}=1.025:2.0$ の割合で乳鉢でよく混合した後、大気中で室温から 850°C まで8.5時間で昇温し、 850°C で24時間保持した。

【0102】生成物はJCPDSカード35-782の LiMn_2O_4 と同様のパターンを示し、また、分析値から Li と Mn はモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=0.99:2.0$ であり、 Mn の酸化度は MnO_x と表した場合に $x=1.74$ であった。

【0103】格子定数の a 軸長=8.248オングストロームであり、結晶子径は720オングストロームであった。

【0104】比較例2

マンガン化合物として、BET比表面積 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{MnO}1.51$ の $\gamma\text{-MnOOH}$ （東ソー株式会社製、商品名：マンガナイト）を使用した以外は実施例1と同一の条件とした。

【0105】生成物は 264°C では $\beta\text{-MnO}_2$ が生成し、 450°C でJCPDSカード35-782の LiMn_2O_4 に近いブロードなピークとなり、 650°C でJCPDSカード35-782の LiMn_2O_4 と同様のパターンを示した。また、分析値から Li と Mn はモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=1.02:2.0$ であり、 Mn の酸化度は MnO_x と表した場合に $x=1.76$ であった。

【0106】格子定数の a 軸長=8.246オングストロームであり、結晶子径は600オングストロームであった。

【0107】比較例3

マンガン化合物として、BET比表面積 $30\text{ m}^2/\text{g}$ のEMD（東ソー株式会社製電解二酸化マンガン、商品名：HHU）を使用した以外は実施例1と同一の条件とした。

【0108】生成物は 264°C で原料であるEMDのX線回折パターンが残り、 LiMn_2O_4 の生成は認められなかった。 650°C で、JCPDSカード35-782の LiMn_2O_4 と同様のパターンを示し、また、分析値から Li と Mn はモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=1.00:2.00$ であり、 Mn の酸化度は MnO_x と表した場合に $x=1.76$ であった。

14

った。

【0110】比較例4

比較例3に使用したEMDを 1000°C で24時間加熱した後、取り出し室温で急冷し、比表面積 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、 Mn の酸化度が MnO_x と表した場合に $x=1.32$ である Mn_2O_3 を合成した。

【0111】この Mn_2O_3 をマンガン化合物として使用した以外は実施例1と同一の条件とした。

【0112】生成物は 264°C では、X線回折パターンに原料である Mn_2O_3 が残存し、明らかに実施例1とは異なる挙動であった。 650°C で、JCPDSカード35-782の LiMn_2O_4 と同様のパターンを示し、また、分析値から Li と Mn はモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=1.01:2.0$ であり、 Mn の酸化度は MnO_x と表した場合に $x=1.77$ であった。

【0113】比較例5

比表面積 $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、 Mn の酸化度が MnO_x と表した場合に $x=1.50$ である Mn_2O_3 をマンガン化合物として使用した以外は実施例1と同一の条件とした。

【0114】生成物はX線回折パターンに 264.45° とともに原料である Mn_2O_3 が確認できた。 650°C で、JCPDSカード35-782の LiMn_2O_4 と同様のパターンを示し、また、分析値から Li と Mn はモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=1.03:2.0$ であり、 Mn の酸化度は MnO_x と表した場合に $x=1.77$ であった。

【0115】格子定数の a 軸長=8.246オングストロームであり、結晶子径は530オングストロームであった。

【0116】比較例6

加熱処理を大気中で室温から 900°C まで9時間で昇温し、 900°C で24時間保持した後、室温まで9時間で降温した以外は、実施例6と同一の条件で行った。

【0117】格子定数の a 軸長=8.250オングストロームであり、結晶子径は740オングストロームであった。

【0118】比較例7

マンガン原料に $\gamma\text{-MnOOH}$ （東ソー株式会社製、商品名：マンガナイト）を使用した以外は実施例6と同一の条件とした。

【0119】生成物は、 LiMn_2O_4 と同様のX線回折パターンを示し、分析値から Li と Mn はモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=1.00:2.00$ であり、 Mn の酸化度は MnO_x と表した場合に $x=1.76$ であった。

【0120】格子定数の a 軸長=8.246オングストロームであり、結晶子径は600オングストロームであった。

(9)

特開平9-86933

15

16

【表1】

	Li:Mn (モル比)	Mn酸化度 (価)
実施例1	1.01:2.00	1.75
実施例2	1.02:2.00	1.76
実施例3	1.01:2.00	1.74
実施例4	1.00:2.00	1.77
実施例5	1.00:2.00	1.75
実施例6	1.01:2.00	1.76
実施例7	1.00:2.00	1.77
実施例8	1.00:2.00	1.76
比較例1	0.99:2.00	1.74
比較例2	1.02:2.00	1.76
比較例3	1.01:2.00	1.77
比較例4	1.01:2.00	1.77
比較例5	1.03:2.00	1.77
比較例6	0.92:2.00	1.76
比較例7	1.00:2.00	1.76

*【0123】実施例1～8及び比較例1～7の生成物の一次粒子径、二次粒子径、BET比表面積、タップ密度、格子定数a軸長、及び、結晶子径を以下の表2に示した。

【0124】

【表2】

10

*20

	一次粒子径 (Å)	二次粒子径 (Å)	BET 比表面積 (m ² /g)	タップ密度 (g/cm ³)	格子定数 (Å)	結晶子径 (Å)
実施例1	0.2	16	5.5	1.3	8.242	580
実施例2	0.3	10	8.0	1.2	-----	----
実施例3	0.3	12	7.5	1.8	-----	----
実施例4	0.2	14	5.0	1.4	8.239	570
実施例5	0.2	15	6.1	1.5	8.240	580
実施例6	0.3	11	5.8	1.9	8.243	580
実施例7	0.3	13	6.2	1.8	8.240	590
実施例8	0.3	12	4.8	1.9	8.242	600
比較例1	*4.5	40	1.9	2.1	8.248	720
比較例2	*2.5	18	5.4	1.2	8.246	600
比較例3	0.1	50	4.2	1.8	8.246	510
比較例4	0.5	45	0.2	2.0	-----	----
比較例5	0.3	35	3.5	1.9	8.246	530
比較例6	3.5	30	4.8	2.0	8.250	740
比較例7	*4.5	49	4.7	1.4	8.246	560

*針状粒子の長さの平均

【0125】「電池の構成」実施例1～8および比較例1～7で得られたリチウムマンガン酸化物と、導電剤のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックの混合物（商品名：TAB-2）を、重量比で2:1の割合で混合し、混合物を、 $10 \times 10 \times 10$ mmの立方体、10

ウムを1モル/dm³の濃度でプロピレンカーボネート溶媒に溶解したものを図1の4のセパレーターに含浸させて、断面積2.5 cm²の図1に示した電池を構成した。

【0126】「電池の構成」実施例1および比較例1

(10)

特開平9-86933

17

18

容量維持率（1サイクル目に対する20サイクル目の放電容量の%）およびタップ密度を示した。 *【0129】
*【表3】

	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	放電容量維持率* (%)	タップ密度 (g/m ³)
実施例1	126	96	1.3
実施例2	115	93	1.2
実施例3	110	92	1.3
実施例4	125	96	1.4
実施例5	120	93	1.5
実施例6	135	95	1.9
実施例7	121	91	1.8
実施例8	119	90	1.9
比較例1	85	72	2.1
比較例2	105	91	1.2
比較例3	90	90	1.8
比較例4	93	85	2.0
比較例5	100	87	1.9
比較例6	60	60	2.0
比較例7	118	84	1.4

*：放電容量維持率：1サイクル目に対する20サイクル目の放電容量の%

【0130】表3に示したように、実施例1～5は高性能であった。

【0131】さらに、実施例6～8は、実施例1～5の試料と同程度の特性であるが表3に示したようにタップ密度が大きいため、高充填性であり、単位体積当たりの充填量が多い。

【0132】比較例はタップ密度の大きいものもあるが、従来法で作製したものであるため放電容量が少なく、容量維持率が低い結果であった。

【0133】

【発明の効果】本発明のリチウムマンガン酸化物は、高放電容量で安定した充放電サイクル性を発揮する電気化学的に高性能あり、その製造方法は、スピネル型構造のマンガン化合物とリチウム化合物を混合し、熱処理する

ことで可能であり、さらには、本発明の製造方法において、前記混合物を加圧成形した後、加熱処理を行うことにより、充填性の高いリチウムマンガン酸化物が製造可能である。また、本発明のリチウムマンガン酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として使用した場合、従来のリチウムマンガン酸化物使用のリチウム二次電池では達成できなかった、3.5～4.5Vの作動電位領域で高放電容量で安定した充放電サイクル性を発揮するだけでなく、本発明のリチウムマンガン酸化物は充填性が高いため高容量なリチウム二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例で構成した電池の実施態様を示す断面図である。

(11)

特開平9-86933

【図1】

